

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05266874 **Image available**
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 08-222374 [*JP 8222374* A]
PUBLISHED: August 30, 1996 (19960830)
INVENTOR(s): NAKAMURA HIROAKI
HOSOKAWA CHISHIO
APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 07-024331 [JP 9524331]
FILED: February 13, 1995 (19950213)
INTL CLASS: [6] H05B-033/22; H05B-033/28
JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications)
JAPIO KEYWORD: R020 (VACUUM TECHNIQUES); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate
Resins)

ABSTRACT

PURPOSE: To prevent reflection of external light and to enhance contrast by providing a charge-injection type light absorbing/diffusing layer together with an organic emitter layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or semitransparent.

CONSTITUTION: In element constitution in which the anode is a transparent or semitransparent electrode and the cathode is a metallic electrode, the transparent or semitransparent anode 2, a positive hole injection layer 3, an organic emitter layer 4, a light absorbing/diffusing layer 5, and the cathode 6 formed by the metallic electrode are stacked on a transparent substrate 1 in that order. In an organic electroluminescent element of another constitution, an organic emitter layer is sandwiched between a pair of electrodes as an essential component layer, with either of the electrodes being transparent or semitransparent and the other having light absorption and diffusion properties. To give the electrodes light absorption and diffusion properties, in the case of a cathode a mixture of a material having light absorption and diffusion properties and a metal with a work function of 4.0eV or less may be used to fabricate the electrode.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-222374

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl.

H 05 B 33/22
33/28

識別記号

府内整理番号

F I

H 05 B 33/22
33/28

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平7-24331

(22)出願日

平成7年(1995)2月13日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 外光の反射を防止し、コントラストを向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子 (EL素子) を提供すること。

【構成】 少なくとも一つが透明又は半透明である一对の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機EL素子、並びに、一对の電極の間に、有機発光層を挟持する有機EL素子において、該電極のいずれか一方が透明又半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有する有機EL素子である。

(2)

特開平8-222374

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 一対の電極の間に、(a) 有機発光層と(b) 正孔注入層及び/又は電子注入層と(c) 電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 素子構成が(i) 陽極/正孔注入層/光吸収拡散層/有機発光層/陰極、(ii) 陽極/正孔注入層/光吸収拡散層/有機発光層/電子注入層/陰極、

(iii) 陽極/光吸収拡散層/正孔注入層/有機発光層/陰極、(iv) 陰極/光吸収拡散層/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/陰極、(v) 陽極/正孔注入層/有機発光層/光吸収拡散層/陰極、(vi) 陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/光吸収拡散層/陰極、又は(vii) 陽極/正孔注入層/有機発光層/光吸収拡散層/電子注入層/陰極である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一対の電極の間に、有機発光層と、正孔注入層及び/又は電子注入層とを挟持する素子構成において、正孔注入層及び/又は電子注入層が光吸収拡散性を有するものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一対の電極の間に、有機発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該電極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス(以下、ELと略記する)素子に関し、さらに詳しくは、一対の電極の間に有機発光層と共に光吸収拡散層を設けるか、又は一対の電極のいずれか一方を光吸収拡散性を有するものにすることにより、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させた有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くするため、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。上記有機EL素子は、発光層を少なくとも含む有機化合物層と、この有機

50

2

化合物層を扶持する一対の電極とを備えたものであつて、具体的には、陽極/発光層/陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極/正孔注入層/発光層/陰極や、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔注入層が電子を輸送しないので、正孔注入層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

【0003】このような構成の有機EL素子においては、一対の電極間に電圧を印加すると、発光層において、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放つ。そして、一対の電極のうち少なくとも一方は半透明であって、光はこの透明又は半透明の電極を通じて外部へ放出される。しかしながら、従来の有機EL素子においては、前記したように、有機発光層と、場合により設けられる正孔注入層や電子注入層などとからなる有機機能層へ電圧を印加することにより、発光させ、この光を透明基板側から取り出していたので、例えば金属系陰極からの外光の反射により、コントラストが著しく低下するという問題があった。また、無機EL素子においても同様な問題があった。このような問題を解決するために、例えば電極の外側に光吸収拡散層を有する有機EL素子が提案されている(特開平6-5367号公報)。しかしながら、このEL素子においては、金属系電極を半透明になるように薄く作製する必要があり、その結果該電極からの電荷の注入性が低下するのを免れないという問題があった。一方、光吸収層又は光吸収性電極を有する無機EL素子が開示されているが(国際特許公開94-14298号、同94-14299号)、この無機EL素子は、発光層が絶縁層に挟まれた構造であるので、そこに開示されている材料は、有機EL素子のように電荷の注入により発光するものは、応用することができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の有機EL素子がもつ欠点を改良し、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、コントラストを向上させた有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と共に、電荷注入性光吸

(3)

特開平8-222374

3

拡散層を設けたもの、又は一対の電極のいずれか一方が透明又は半透明で、残りが光吸収拡散性を有するものが、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の第一の目的は、少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機EL素子を提供することにあり、第二の目的は、一対の電極の間に、有機発光層を挟持する有機EL素子において、該電極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有することを特徴とする有機EL素子を提供することにある。第一の発明の有機EL素子は、一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを必須構成層として挟持するものである。この素子において、上記一対の電極は、少なくとも一方が透明又は半透明であることが必要であり、また、有機EL素子は、通常ガラスやプラスチック製などの基板上に電極及び各層を積層して作製されるので、該基板に接触している電極のみが透明又は半透明である場合は、基板も透明又は半透明であることが必要である。上記電荷注入性光吸収拡散層は、光吸収拡散性と電荷注入性の両機能を有するものであり、ここで、光吸収拡散性とは、可視光を吸収又は拡散させる作用をいい、一方、電荷注入性とは、電子又は正孔を電極や電荷注入層から受け取り、光吸収拡散層と接している電荷注入層や発光層へ渡す作用のことである。有機EL素子においては、陽極からの正孔が場合により設けられる正孔注入層を通って発光層へ注入され、一方陰極からの電子が場合により設けられる電子注入層を通して発光層へ注入され、ここで電子と正孔とが再結合することによって発光が生じるものであるから、両電極の間に設けられる光吸収拡散層も電荷注入性を有することが必要である。すなわち、陰極と発光層との間に光吸収拡散層を設ける場合は、該光吸収拡散層は、電荷注入性のうち、少なくとも正孔の注入性を備えていることが必要である。

【0006】この第一の発明の有機EL素子には、様々な態様があるが、例えば(1)一対の電極の間に、有機発光層を必須構成層として含む有機機能層を挟持する従来の有機EL素子において、一対の電極の間に、さらに電荷注入性光吸収拡散層を設けたもの、及び(2)一対の電極の間に、有機発光層と、正孔注入層及び/又は電子注入層とを含む有機機能層を挟持する従来の有機EL素子において、正孔注入層及び/又は電子注入層に光吸収拡散性の機能をもたせたものを、好ましい態様として挙げることができる。上記(1)の態様における有機EL素子の構成については、一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを必須構成層として挟持する構成のものであればよく、特に制限はないが、例え

50

4

ば一対の電極の間に、(a)有機発光層と(b)正孔注入層及び/又は電子注入層と(c)電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなるものを好ましく挙げができる。このようなものの具体例としては、

- ①陽極/有機発光層/陰極、
 - ②陰極/正孔注入層/有機発光層/陰極、
 - ③陽極/有機発光層/電子注入層/陰極、
 - ④陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/陰極、
- などの素子構成において、陽極と陰極との間の適当な位置に電荷注入性光吸収拡散層を設けたものを挙げることができる。これらは、通常ガラスやプラスチック製などの基板上に積層されるが、基板への積層順序については特に制限ではなく、陽極から積層しても陰極から積層してもよい。

【0007】これらの構成の有機EL素子の中で、特に好ましいものとして、(イ)陰極/正孔注入層/光吸収拡散層/有機発光層/陰極、(ロ)陽極/正孔注入層/光吸収拡散層/有機発光層/電子注入層/陰極、(ハ)陽極/光吸収拡散層/正孔注入層/有機発光層/陰極、

20 (ニ)陽極/光吸収拡散層/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/陰極、(ホ)陽極/正孔注入層/有機発光層/光吸収拡散層/陰極、(ヘ)陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/光吸収拡散層/陰極、又は

(ト)陽極/正孔注入層/有機発光層/光吸収拡散層/電子注入層/陰極の構成のものを挙げることができる。上記素子構成の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合は上記(ホ)、(ヘ)、(ト)の構成が有利である。この理由は、(ホ)、(ヘ)、(ト)の構成では光吸収拡散層が外光のみを吸収散乱し、有機EL素子の発光は直接透明電極から観測されるからである。逆に陰極が透明若しくは半透明で、陰極側から光を取り出す場合は、上記(イ)、(ロ)、(ハ)又は(ニ)の構成が有利である。又後述するように正孔注入層や電子注入層はそれ自身複数の層からなっていてもよい。したがって陽極/第1の正孔注入層/光吸収拡散層/第2の正孔注入層のように電荷注入層の間に挿入されていてもよい。図1は本発明の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合の素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板1上に、透明又は半透明の陽極2、正孔注入層3、有機発光層4、光吸収拡散層5及び金属系電極からなる陰極6が順次積層されている。

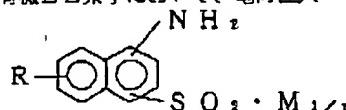
【0008】次に、上記(2)の態様における有機EL素子は、正孔注入層及び/又は電子注入層に、光吸収拡散性の機能をもたせたものであり、正孔注入層は正孔注入性と光吸収拡散性の両機能を有し、電子注入層は電子注入性と光吸収拡散性の両機能を有することになる。このような有機EL素子の構成としては、様々なものがあるが、例えば(チ)陽極/光吸収拡散性正孔注入層/有

(4)

5

機発光層／陰極、(リ)陽極／光吸收拡散性正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極、(ヌ)陽極／有機発光層／光吸收拡散性電子注入層／陰極、(ル)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸收拡散性電子注入層／陰極などを挙げることができる。上記素子構成の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合は、前記と同様の理由により、上記(ヌ)及び(ル)の構成が有利であり、逆に陰極が透明若しくは半透明で、陰極側から光を取り出す場合は、上記(チ)及び(リ)の構成が有利である。上記光吸收拡散性正孔注入層や光吸收拡散性電子注入層は、光吸收拡散性物質を正孔注入層や電子注入層に含有させることにより、作製することができる。

【0009】本発明の有機EL素子において、電荷注入*



【0011】〔式中、Rはアルキル基、Mはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属又はカルシウムなどのアルカリ土類金属、nはMの値数を示す。〕で表される化合物（結晶水を含んでいてもよい）を用いることができる、この化合物の真空蒸着膜は、特開昭64-17849号公報に記載されているように可視光を吸収する。これらの物質は二種以上組み合わせて用いてもよい。上記電荷注入性と光吸收拡散性の両方の機能を有する化合物の中で、金属酸化物と電子注入層に用いられる有機化合物との混合物及び仕事関数4.2 eV以下の金属と電子注入層に用いられる有機化合物との混合物は前記(2)の態様における光吸收拡散性電子注入層の形成にも用いることができる。一方、光吸收拡散層を有機発光層より陽極側に設ける場合、電荷注入性と光吸收拡散性の両方の機能を有する物質としては、例えば黒鉛をはじめ、金属酸化物と後述する仕事関数4.0 eV以上の金属との混合物、金属酸化物と後述する正孔注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.2 eV以上の金属と後述する正孔注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.0 eV以上の金属超微粒子（平均粒径約100 μm以下）、あるいはポリアセチレンなどの可視光に吸収をもつ化合物などが挙げられる。またこれらの物質は二種以上組み合わせて用いてもよい。上記電荷注入性と光吸收拡散性の両方の機能を有する化合物の中で、金属酸化物と正孔注入層に用いられる有機化合物との混合物及び仕事関数4.2 eV以上の金属と正孔注入層に用いられる有機化合物との混合物は、前記(2)の態様における光吸收拡散性正孔注入層の形成にも用いることができる。

【0012】本発明の有機EL素子における光吸收拡散層の作製方法については特に制限ではなく、使用する物質に応じてスピンコート法、キャスト法、蒸着法などの中※50

特開平8-222374

6

*性光吸收拡散層を形成する電荷注入性と光吸收拡散性の両方の機能を有する物質としては、該光吸收拡散層を有機発光層より陰極側に設ける場合、例えばn-SiCや黒鉛をはじめ、金属酸化物と後述する仕事関数4.0 eV以下の金属との混合物、金属酸化物と後述する電子注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.2 eV以下の金属と後述する電子注入層として好ましく用いられる有機化合物との混合物（具体的にはアルミニウムとトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムとの混合物など）、仕事関数4.0 eV以下の金属超微粒子（平均粒径約100 μm以下）などが挙げられる。さらに、一般式(I)

【0010】

【化1】

... (I)

※から適宜選ぶことができるが、特に真空蒸着法が好適である。これは、均質な膜が得やすい上、後述のように有機発光層や正孔注入層や電子注入層が真空蒸着法で作製することができることから、同じ方法で作製すると真空を破らずに製膜することができ、作製時間や労力の節約が可能で、かつ不純物の混入を防ぐことができるからである。この真空蒸着法を採用する場合、蒸着条件は光吸收拡散層に用いられる物質の種類に応じて異なるが、有機化合物の場合では、一般に加熱温度は50～500°C、真空度は10⁻⁶～10⁻³ Pa、蒸着速度は0.01～50 nm/秒、基板温度50～300°Cの範囲で適宜選ぶことができる。一方、金属、金属酸化物、黒鉛などの無機物の場合では、加熱温度は、通常500～4,000°Cと高くなる。無機物のうち、黒鉛などの高融点のものは、蒸着法の中でも特に高融点のものを製膜することができるスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、アーチ蒸着法が好ましい。このようにして得られた光吸收拡散層の膜厚については特に制限はないが、10 nm～100 μmの範囲が好ましく、特に10 nm～1 μmの範囲が好適である。

【0013】次に、第二の発明の有機EL素子は、一対の電極の間に有機発光層を必須構成層として挟持し、かつ該電極のいずれか一方が透明又は半透明で、残りが光吸收拡散性を有するものである。電極に光吸收拡散性をもたらせるには、例えば陰極の場合は、光吸收拡散性を有する物質と仕事関数4.0 eV以下の金属との混合物で電極を作製すればよい。ここで、仕事関数4.0 eV以下の金属としては、例えばCa, Li, Yb, Na, Y, Gd, Ba, Cs, Sr, Mgなどの希土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。このような陰極の具体例としては、黒鉛とLiとの混合電極や金属酸化物とCaとの混合電極などを挙げることができる。一

(5)

特開平8-222374

7

方、陽極の場合は、光吸収拡散性を有する物質と仕事関数4.0 eV以上の金属との混合物で電極を作製すればよい。仕事関数4.0 eV以上の金属としては、例えばAu, Ni, Ag, Pt, Cuなどが挙げられる。この第二の発明の有機EL素子の構成としては、前記①～④で例示したものと同じものを挙げることができる。

【0014】図2は、本発明の有機EL素子において、陰極に光吸収拡散性をもたせた場合の一例の構成を示す断面図であり、透明基板1上に、透明又は半透明の陽極2、正孔注入層3、有機発光層4及び光吸収拡散性陰極6'が順次積層されている。次に本発明の有機EL素子において、これまで説明したもの以外の各層について説明する。まず、陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(以下、ITOと略記する)、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料などが挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、特に10～200 nmの範囲が好ましい。

【0015】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、Al/A1O₂、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1 μm、特に50～200 nmの範囲が好ましい。なお、第一の発明の有機EL素子においては、上記陽極及び陰極の少なくとも一方が透明又は半透明であることが必要であり、また、第二の発明の有機EL素子においては、陽極及び陰極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが前記したように光吸収拡散性を有することが必要である。

【0016】また、有機発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材

10

20

30

40

8

料の種類については特に制限ではなく、従来有機EL素子における有機発光材料として公知のものを用いることができる。このような有機発光材料の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物などが挙げられる。有機発光層は、有機発光材料のみによって形成する他、有機発光材料と正孔輸送材料及び/又は電子注入材料との混合物などにより形成してもよい。この場合の有機発光層の材料の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ビスフェノールA、ポリカーボネート(PC)などのポリマー中にクマリンなどの有機発光材料を少量分散させた分子分散ポリマー系や、ポリカーボネート骨格中にジスチリルベンゼン誘導体を導入したポリマー系、あるいはポリフェニレンビニル(PPV)誘導体系、ポリアルキルオフェン(PAT)誘導体系、ポリアルキルフルオレン(PAF)誘導体系、ポリフェニレン(PP)誘導体系、及びポリアリレン(PA)誘導体系などの共役ポリマー中や正孔輸送性のポリビニルカルバゾール中に電子注入性のオキサジアゾール系誘導体を分散させた系などが挙げられる。

【0017】次に、正孔注入層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陰極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層により注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。この正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限ではなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。このような正孔伝達化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系化合物、チオフェンオリゴマーなどの特定の導電性高分子オリゴマーなどが挙げられる。

【0018】さらに、電子注入層は、陰極より注入される電子を有機発光層に伝達する機能を有している。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物については特に制限なく、従来有機EL素子における電子伝達化合物として公知のものを使用することができる。このような電子伝達化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオロノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニル

50

(6)

特開平8-222374

9.

キノン誘導体、チオビランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリテンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサシアゾール誘導体、さらには8-キノリノール又はその誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾー-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(4-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブロモ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノール)ベリリウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)亜鉛、ビス(8-キノリノール)スズ、トリス(7-ブロビル-8-キノリノール)アルミニウムなどが挙げられる。なお、上記有機発光層、正孔注入層及び電子注入層は、それぞれの材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよく、あるいは異なる材料からなる層を二層以上積層したものであってもよい。

【0019】次に、本発明の有機EL素子の好適な作製方法について、陰極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／光吸收拡散層／陰極の構成を有する素子を例に挙げて説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、有機発光層、電子注入層、光吸收拡散層の材料からなる薄膜を順次形成させる。光吸收拡散層の作製についてはすでに述べたが、その他の薄膜の作製方法としては、スピンドルコート法、キャスト法、蒸着法などがある。しかし均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この蒸着化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim500^\circ\text{C}$ 、真空中 $10^{-6}\sim10^{-8}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim5\text{ nm/s}$ 、基板温度 $-50\sim300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、光吸收拡散層、電子注入層、有

10

機発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0020】また、一对の電極間に正孔注入層、有機発光層、電子注入層を混合させた形で挟持する陰極／混合層／光吸收拡散層／陰極からなる素子の作製方法としては、例えば適當な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの接着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ混合層とし、その上に光吸收拡散層を形成し、さらに陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5\sim40\text{ V}$ 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

$25\text{ mm}\times75\text{ mm}\times1.1\text{ mm}$ のサイズのガラス基板上に、ITO電極を 100 nm の厚さに膜形成したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄したのち、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。次に、この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD) 200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(A1q) 200mgを入れた。また、黒鉛をアーク蒸着装置にセットした。真空チャンバー内を $1\times10^{-6}\text{ Pa}$ まで減圧したのち、TPD入りのポートを加熱してTPDを基板上に堆積させ、膜厚 60 nm の正孔注入層を形成した。次いで、もう一つのポートより、A1qを発光層として 60 nm 積層蒸着した。この上に黒鉛をアーク蒸着法により 30 nm 堆積させ、光吸收拡散層を設けた。

【0022】次に、これを真空槽から取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。タンクステン製バスケットに銀ワイヤー 0.5 g を入れ、別のモリブデン製ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れたのち、真空槽内を $1\times10^{-6}\text{ Pa}$ まで減圧して、マグネシウムと銀を原子比

50

(7)

特開平8-222374

11

O: 1で蒸着して陰電極を作製した。このようにして得られた素子について、以下に示す方法によりコントラストを求めたところ、80であった。

<コントラストの測定方法>まず、通常の実験室内の蛍光灯点灯下で、所定の台上に発光面を上にして素子を置くとともに、この素子の斜め上約50cmの距離に白熱電球(100W)を配置した。そして、白熱電球を点灯しながら、素子に9Vの電圧を印加して、該素子を発光させたときの輝度と、素子に電圧を印加していないときの輝度とを、色彩色差計(ミノルタカメラ社製CS-100)により測定し、式

コントラスト = [電圧印加時(発光時)の輝度] / [電圧を印加していないとき(非発光時)の輝度]

よりコントラストを算出した。なお、輝度測定時の光学的環境は、有機EL素子が実際に使用される際の代表的な光学的環境を模したものである。

【0023】実施例2

黒鉛層を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にしてA1q層まで堆積させた。次にモリブデン製ポートにリチウムを入れ、黒鉛をアーキ蒸発装置にセットし、真空度 1×10^{-4} Paに減圧してリチウムと黒鉛を、原子比1:99になるように共蒸着し、リチウムと黒鉛の混合電極(Li濃度1原子%、光吸収拡散性を有する陰電極)をA1q層の上に設けた。このようにして得られた素子について、実施例1と同様にしてコントラストを求めたところ、78であった。

【0024】比較例1

12

実施例1において、光吸収拡散層(黒鉛層)を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、そのコントラストを求めたところ、11であり、実施例1及び実施例2で得られた素子に比べて、著しく低かった。

【0025】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、一对の電極の間に有機発光層と共に光吸収拡散層を設けるか、又は一对の電極のいずれか一方を光吸収拡散性を有するものにすることにより、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させたものである。本発明の有機EL素子は、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

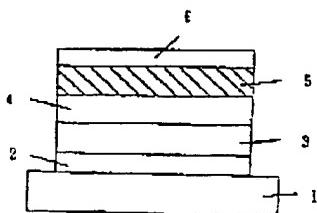
【図1】 本発明の有機EL素子の一例の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の有機EL素子の別の例の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1: 透明基板
- 2: 透明又は半透明の陽極
- 3: 正孔注入層
- 4: 有機発光層
- 5: 光吸収拡散層
- 6: 陰極
- 6': 光吸収拡散性陰極

【図1】



【図2】

